

(12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Januar 2004 (08.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/002544 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61L 27/30, 27/56

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/005586

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Mai 2003 (27.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 28 746.5 27. Juni 2002 (27.06.2002) DE
102 43 101.9 17. September 2002 (17.09.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): PLUS ENDOPROTHETIK AG [CH/CH]; Erlen-
strasse 4 b, CH-6343 Rotkreuz (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LERF, Reto [CH/CH];
Gibel 25, CH-5037 Muhen (CH).(74) Anwälte: POPP, Eugen usw.; Meissner, Bolte & Partner,
Postfach 86 06 24, 81633 München (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OPEN-PORED METAL COATING FOR JOINT REPLACEMENT IMPLANTS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: OFFENPORÖSE METALLBESCHICHTUNG FÜR GELENKERSATZIMPLANTATE SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of a joint replacement implant with an open-pored coating, whereby at least one layer of a biocompatible metal or an alloy thereof is applied to a raw surface of the implant to create an implant surface. A surface microstructure is then generated on the implant surface. The above is achieved by means of etching the implant surface, for example by means of an acid bath or by means of plasma etching or by the application of fine biocompatible particles to the implant surface. The layer thickness of the open-pored surface layer is in the range from 0.5 mm to 1.5 mm and has a porosity of at least 40 %.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines offenporigen beschichteten Gelenkersatzimplantats, wobei wenigstens eine Schicht eines biokompatiblen Metalls oder einer Legierung davon auf eine Rohoberfläche des Implantats zur Erzeugung einer Implantatoberfläche aufgebracht wird. An der Implantatoberfläche wird anschließend eine Oberflächen-Mikrostruktur erzeugt. Dies geschieht mittels Ätzen der Implantatoberfläche, beispielsweise mittels eines Säurebades oder mittels Plasmaätzen oder durch das Aufbringen von feinen biokompatiblen Partikeln an der Implantatoberfläche. Die Schichtdicke der offenporigen Oberflächenschicht liegt im Bereich von 0,5 mm bis 1,5 mm und weist eine Porosität von mindestens 40 % auf.



WO 2004/002544 A1

Offenporöse Metallbeschichtung für Gelenkersatzimplantate sowie Verfahren zur Herstellung

B e s c h r e i b u n g

Die Erfindung betrifft eine offenporige biokompatible Oberflächenschicht, ein Verfahren zur Herstellung eines offenporigen beschichteten Implantats, ein Implantat sowie die Verwendung einer offenporigen biokompatiblen Oberflächenschicht gemäß den Oberbegriffen der Patentansprüche 1, 8, 26 und 27.

5

Implantate und insbesondere Gelenkersatzimplantate gewinnen immer mehr an Bedeutung in der restaurativen und kurativen Medizin. Bei zementfreien Gelenkersatzimplantaten steht hierbei die mechanisch stabile Verankerung des Implantats im Knochen im Vordergrund. Diese ist wesentlich für die langfristige Haltbarkeit und

10 Verträglichkeit der Implantate. Bislang kommt es aber hier – bedingt durch eine Lockerung des Implantats - immer wieder zu einer Osteolyse, die durch Abriebpartikel bedingt ist. Diese sogenannte aseptische Lockerung ist klinisch die häufigste Ursache für Revisionsoperationen, beispielsweise an Hüftgelenken. Somit ist eine Reduktion des Abriebs ein Ziel bei der Entwicklung von Gelenkersatzimplantaten. Ein

15 weiteres Ziel ist, die Ausbreitung der Abriebspartikel entlang des Implantats zu verhindern. Hierbei steht im Vordergrund, dass dem Knochen eine optimierte Oberfläche des Gelenkersatzimplantats geboten wird, so dass dieser in das Implantat einwachsen kann. Eine aseptische Lockerung wird auf diese Weise reduziert. Somit ist die Oberflächenstruktur bzw. -beschichtung eines Gelenkersatzimplantats von ent-

20 scheidender Bedeutung, da durch diese ein Einwachsen des Knochens in das Implantat, respektive in die Implantatoberfläche ermöglicht oder ver- bzw. behindert wird.

Zur Herstellung solcher Oberflächenschichten haben sich bislang poröse Schichten bewährt. Es sind verschiedene Verfahren bekannt, mit denen sich derartige poröse Schichten herstellen lassen. Als Materialien werden hierbei biokompatible Materialien, insbesondere Metalle, wie beispielsweise Titan eingesetzt. Die Oberflächenschichten werden hierbei zum überwiegenden Teil auf Knochenimplantaten angeordnet, so daß deren Langzeitverankerung im Knochen verbessert ist. Die notwendigen porösen Schichten können beispielsweise mittels Sintertechnik erzeugt werden, wobei die Strukturen und die Sinterbedingungen so gewählt werden, dass Hohlräume zwischen den auf die Oberfläche aufgebrachten Metall- bzw. Titanteilchen erhalten bleiben.

V. Galante et al., JBJS, 53A (1971), Seite 101 – 114, beschreibt an dieser Stelle beispielsweise, daß ein Geflecht aus feinen Titandrähten auf ein Substrat gesintert wird. Die beiden US-Patente 3,855,638 und 5,263,986 offenbaren ein Verfahren, bei dem ein Titanpulver aus kugeligen Partikeln verschiedener Größe auf ein Substrat aufgesintert wird. Das US-Patent 4,206,516 verwendet hingegen ein gemahlenes Titanhydridpulver aus kantigen Partikeln, das wiederum auf ein Substrat aufgesintert wird.

Im weiteren ist es möglich, aus einem Gemisch aus thermisch instabilen Platzhaltern und Titanpulver oder aus Platzhaltern und Titanhydridpulver mittels Sintern ein Skelett aus Titan herzustellen. Diesbezügliche Verfahren sind beispielsweise in den Patentschriften US 5,034,186 oder WO 01/19556 beschrieben; ebenso widmet sich ein Verfahren der Firma Intermedics, Austin, USA unter dem Titel „Cancellous Structured Titanium“ einer solchen Möglichkeit.

Allen über einen solchen Sinterprozeß hergestellten Titanschichten ist es jedoch inhärent nachteilig, dass die Rauheit der ehemaligen Titanpartikel oder Titanfasern durch eine Oberflächendiffusion eingeglättet wird. Der Knochen kann zwar in die Poren einwachsen, aber mikroskopisch gesehen, finden die Knochenzellen kaum Halt an der glatten Titanoberfläche. Dieser Nachteil kann umgangen werden, indem die Zeit, in der die Titanteilchen hohen Temperaturen ausgesetzt sind, drastisch reduziert wird. Dies ist z.B. beim Flamm-Spritzprozeß der Fall. Dem Gewinn an Rauhig-

keit, der in diesem Verfahren im mikroskopischen Bereich erzielt werden kann, steht jedoch ein gravierender Nachteil gegenüber, da flammgespritzte oder plasma-
gespritzte Titanschichten praktisch keine nach außen offenen Poren aufweisen und somit ein Einwachsen des Knochens per se verhindern, da die hierfür notwendigen
5 Poren nicht vorhanden sind. Der Lösung dieses Problems hat sich beispielsweise das US-Patent 4,542,539 gewidmet. Weitere Artikel hierzu finden sich beispielsweise in AESCULAP, Wissenschaftliche Information 22: „Die PLASMAPORE-Beschichtung für die zementlose Verankerung von Gelenkendoprothesen“ oder unter „Osteointegra-
tion, Oberflächen- und Beschichtungen orthopädischer Implantate für den zement-
10 freien Einsatz“ der PI Precision Implants AG. Die vorangegangenen Nachteile eines solchen Flammgespritzprozesses konnten jedoch nicht gelöst werden.

Das Problem der durch die Einwirkung von hohen Temperaturen über eine lange Zeit eingeebneten Titanoberfläche kann auch umgangen werden, indem nur lokal und
15 beschränkt Wärme auf die Oberfläche aufgebracht wird. Dies kann beispielsweise durch einzelne Punktschweißungen passieren. Das US-Patent 5,139,528 offenbart hierzu ein Verfahren, bei dem ein mehrlagiges Drahtgeflecht aus Titanfasern auf ein Substrat „gebunden“ wird. Nachteilig bei diesem letztgenannten Verfahren mit redu-
zierter Wärmeeinwirkung ist jedoch, dass die aufgebrachte Schicht keine eigentliche
20 Rauheit im Submikrometerbereich aufweist. Vielmehr besitzt eine solche Beschichtung aufgrund der Regelmäßigkeit des mehrlagigen Drahtgeflechtes aus Titanfasern keine Makrorauigkeit, d.h. keine Spitzen und Täler, sondern lediglich Poren, die sich von der Oberfläche in die Tiefe erstrecken. Ein wirkungsvolles Anwachsen eines
Knochens ist somit auch bei einem solcherart hergestellten Implantat nicht möglich.

25 Ein weiteres Verfahren, das in der US 5,456,723 offenbart ist, erzielt eine Rauheit im Submikrometerbereich durch ein Ätzen einer Titanoberfläche, die zuvor abrasiv gestrahlt wurde. Eine so hergestellte Oberfläche weist jedoch keine Hohlräume auf, die sich weiter in die Oberfläche hinein erstrecken und in die der Knochen einwachsen
30 könnte.

Gemäß dem vorgenannten lässt sich zusammenfassend festhalten, dass es bisher vielfältige Versuche gab, eine für ein Knocheneinwachsen zufriedenstellend struktu-

rierte Oberfläche auf einem Gelenkersatzimplantat herzustellen. Bislang ist es jedoch lediglich gelungen

- offenporöse Beschichtungen herzustellen, in die der Knochen einwachsen kann, die im Submikrometerbereich jedoch keine topografischen Anreize für die Osteoblastenadhäsion und damit für ein schnelles bzw. gegenüber dem Stand der Technik besseres Knochenanwachsen geben;
- ein Oberflächenverfahren zur Verfügung zu stellen, das eine Rauheit von einigen Mikrometern und eine Submikrometerstruktur für eine bessere Adäsion der Osteoblasten bietet, wobei diese Oberflächen jedoch keine offene Porosität aufweisen, in die der Knochen einwachsen könnte;
- Beschichtungen mit einer großen Rauheit im Bereich von einigen 10 Mikrometern herzustellen, die eine beschränkte Porosität aufweisen, aber wiederum keine eigentliche Submikrometerstruktur besitzen;
- offenporöse Beschichtungen herzustellen, in die der Knochen einwachsen kann und deren Oberfläche eine Submikrometerrauhigkeit aufweist, die jedoch keine ausreichend hohe Makrorauhigkeit aufweisen und sich somit nicht im Knochen „verkrallen“ können.

Somit ist es das Ziel der vorliegenden Erfindung, die vorgenannte Lücke zu schließen, wobei es die Aufgabe der Erfindung ist, die Oberfläche eines Gelenkersatzimplantats so zu gestalten, dass die Oberfläche stabile nach außen offene Hohlräume aufweist, die eine Größe haben, die ausreichend ist, dass vaskularisiertes Knochengewebe hineinwachsen kann, wobei die Oberfläche eine sehr gute Biokompatibilität im Sinne einer bioinerten oder leicht bioaktiven Eigenschaft sowie eine gezielt eingestellte Submikrometerrauhigkeit aufweist, die den Osteoblasten als Verankerungspunkte dienen.

Diese Aufgabe wird durch eine offenporige biokompatible Oberflächenschicht gemäß Patentanspruch 1, durch ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Oberfläche gemäß Patentanspruch 8, ein Implantat gemäß Patentanspruch 26 sowie durch eine Verwendung gemäß Patentanspruch 27 gelöst.

Insbesondere wird die Aufgabe der Erfindung durch die zur Verfügungstellung eines Implantats, insbesondere Gelenkersatzimplantats, gelöst, das eine erfindungsgemäße offenporige Oberflächenschicht aufweist.

5 Darüber hinaus wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines offenporigen beschichteten Implantats, insbesondere eines Gelenkersatzimplantats gelöst, das die folgenden Schritte aufweist:

- 10 - Aufbringen wenigstens einer Schicht eines biokompatiblen Metalls oder einer Legierung davon auf eine Rohoberfläche des Implantats zur Erzeugung einer Implantatoberfläche,
- Erzeugung einer Oberflächen-Mikrostruktur an der Implantatoberfläche mittels Ätzen der Implantatoberfläche und/oder Aufbringen von feinen biokompatiblen Partikeln an der Implantatoberfläche.

15

Ein wesentlicher Kerngedanke der Erfindung besteht hierbei darin, dass zunächst als Basis eine Implantatoberfläche geschaffen wird, die in einem zweiten Schritt gezielt mit einer Oberflächenmikrostruktur versehen wird. Dies kann einerseits durch ein in die Tiefe gehen, nämlich ein Ätzen der Implantatoberfläche erfolgen. Die Strukturierung der Oberfläche kann durch das Aufbringen von feinen biokompatiblen Partikeln unterstützt werden. Somit lässt sich auf der biokompatiblen Basisschicht gezielt eine Oberflächenmikrostruktur erstellen, die exakt die geforderten Dimensionen hinsichtlich Mikro- und Makrostruktur erfüllt und dem jeweiligen Knochen- bzw. Gewebetyp angepasst ist bzw. werden kann, so dass ein optimales Einwachsen des Knochens in die Oberflächenschicht gewährleistet ist.

25

Ein wesentlicher Vorteil hierbei ist, dass eine Relativbewegung zwischen Knochen und Gelenkersatzimplantat minimiert wird, so dass Abriebpartikel im wesentlichen gar nicht erst entstehen. Sollten sich jedoch dennoch Abriebpartikel bilden, was sich bei einer sehr hohen Gelenkbelastung möglicherweise, trotz der optimierten Implantatsverankerungsmöglichkeit gemäß der Erfindung, nicht ausreichend verhindern lässt, so kommt ein zusätzlicher wesentlicher erfindungsgemäßer Vorteil zur Geltung, nämlich der Effekt, dass die im Gelenk entstandenen Abriebpartikel durch ein Laby-

30

rinh von Knochen und poröser Oberfläche nur sehr schlecht entlang des Implantats wandern können. Entsprechend langsamer schreitet eine Osteolyse entlang des Implantats fort, was zu einer deutlich verbesserten Lebensdauer und Langzeitverankerung des Gelenkersatzimplantats im Knochen führt.

5

Gemäß seiner Ausführungsform der Erfindung wird das biokompatible Metall mittels eines Vakuum-Plasma-Spritzverfahrens auf die Rohoberfläche des Implantats aufgebracht. Die Plasmaflamme wird so eingestellt, dass die Titanpartikel zwar leicht angeschmolzen, aber bei einem Aufprall auf das Substrat, nämlich die Implantatroh-
10 oberfläche, nur geringfügig kontaktiert werden. Auf diese Weise ist sicher gestellt, dass die Oberfläche nach außen offene Poren behält, eine Glättung der aufgetragenen Oberfläche unterbleibt und eine Makrostruktur erzeugt wird. In diese Makrostruktur, die Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 300 Mikrometern aufweist, kann vaskularisiertes Knochengewebe einwachsen. Es sei bereits an dieser
15 Stelle erwähnt, dass der Durchmesser der Poren einstellbar ist. Dies hängt, wie nachfolgend ausgeführt, maßgeblich von der Art des Ausgangsmaterials, respektive der Art des Metalls ab, das auf die Oberfläche des Implantats aufgebracht wird.

Ein alternatives Verfahren zur Aufbringung des biokompatiblen Metalls besteht in
20 einem Pinseln, Streichen, Sprühen oder einer anderen Auftragungstechnik, die geeignet ist, ein fließfähiges Produkt oder eine Paste auf einen Gegenstand aufzubringen.

Eine solche Paste wird hergestellt, indem das biokompatible Metall oder eine Legierung davon zusammen mit einem oder mehreren Bindern und/oder Sinterhilfsmittel(n) gemischt und auf eine fließfähige Konsistenz eingestellt wird. Der Grad der erforderlichen Fließfähigkeit hängt hierbei im wesentlichen von der Oberflächenform des Implantats und von der Wahl der Aufbringungsart der Paste oder Flüssigkeit, die das biokompatible Metall aufweist, ab. Je feiner die Strukturen des Substrats sind,
25 auf das das biokompatible Metall aufgebracht werden soll, desto dünnflüssiger sollte die Paste oder die Flüssigkeit sein, um auch feine Strukturen ausfüllen zu können, ohne jedoch zu Tropfenbildung und Verlaufen zu neigen. Selbiges gilt selbstver-
30

ständig, falls das biokompatible Metall mittels Sprühen oder Spritzen aufgetragen wird.

- Erfindungsgemäß sind als Binder ein oder mehrere der folgende Substanzen vorgesehen: Karboximethylzellulose, Kollodium, Polyvinylalkohol, Wasser oder ein organisches Lösungsmittel. Ein notwendiges Kriterium bei der Wahl des Binders ist eine im wesentlichen vollständige Entfernungsmöglichkeit aus einer Implantatoberfläche. Die Entfernung kann während der Bearbeitung der Implantatoberfläche erfolgen.
- 5
- 10 Gemäß einer Ausführungsvariante der Erfindung wird die wenigstens eine auf die Rohoberfläche des Implantats aufgebrachte Schicht gesintert. Vorteilhafterweise wird ein Sintern angewandt, wenn das biokompatible Metall mittels Pinseln, Streichen, Sprühen, Spritzen oder einer anderen derartigen Auftragungstechnik auf die Rohoberfläche des Implantats aufgebracht worden ist. Ein Sintern einer mittels eines
- 15 Vakuum-Plasma-Spritzverfahrens aufgebrachten biokompatiblen Schicht ist möglich, insbesondere dann, wenn die mit dem Vakuum-Plasma-Spritz-Verfahren aufgetragene Schicht zu große Poren aufweist; d.h. die Porenweite der Implantatoberfläche kann mittels Sintern nachbearbeitet werden.
- 20 Das bereits vorerwähnte Sinterhilfsmittel ist erfindungsgemäß ein Sinterhilfsmittel-Metall, das mit dem biokompatiblen Metall oder der Legierung daraus ein tief schmelzendes Eutektikum bildet. Insbesondere wird hierzu Silizium oder Kobalt, vorzugsweise in Elementarform, eingesetzt. Üblicherweise wird das Silizium oder Kobalt als Pulver eingesetzt, das sich mit einem Metallpulver und einem oder mehreren
- 25 Bindern mischen lässt, so dass eine Paste mit einer homogenen Verteilung der Bestandteile herstellbar und ebenso homogen auf die Rohoberfläche des Implantats aufbringbar ist.
- 30 Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird ein Sintern im Vakuum durchgeführt. Der Vorteil hierbei ist, dass durch das Sintern im Vakuum während der Aufheizphase eine Entbinderung stattfindet, bei der der Binder denaturiert und/oder aus dem System abgezogen wird. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass anstelle eines biokompatiblen Metalls, beispielsweise anstelle von Titanpulver, dessen entspre-

chende Vorstufe, nämlich das entsprechende Metallhydritpulver, verwendet werden kann. Die Dehydrierung geschieht in diesem Fall ebenfalls in der Aufheizphase des Sinterzyklus.

- 5 Eine Sintertemperatur liegt hierbei im Bereich von 800°C bis 1500°C bzw. im Bereich von 950° C bis 1400° C und besonders bevorzugt im Bereich von 1000°C bis 1350°C. Die jeweils geeignete Temperatur hängt maßgeblich von jeweils verwendeten Sinterhilfsmitteln und dessen Verhältnis bezüglich des biokompatiblen Metalls ab und liegt bei Silizium im Bereich von 1295°C bis 1355°C. Bei der Verwendung von
10 Kobalt als Sinterhilfsmittel wird eine bevorzugte Sintertemperatur im Bereich von 1000°C bis 1100°C angewandt.

- Erfindungsgemäß wird das biokompatible Metall in Pulverform, insbesondere in Form eines kantigen Pulvers eingesetzt. In vorteilhafter Weise kann so die Bildung einer
15 übermäßig kompakten Implantatoberfläche vermieden werden, da kantige Partikel aufgrund ihrer unregelmäßigen Struktur und Ecken eine dichte (Kugel-)Packung nicht zulassen. Somit ist eine gewisse Basisporosität von vornherein vorgegeben, die hinsichtlich einer Porentiefe der Schichtdicke der Oberflächenschicht auf dem Implantat entspricht.

- 20 Die Schichtdicke der offenporigen Oberflächenschicht liegt im Bereich von 0,1 mm bis 2,5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,3 mm bis 1,9 mm und besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 mm bis 1,5 mm. Somit ist für ein Verkrallen von Implantat und Knochen eine ausreichende Kontakttiefe vorgesehen.

- 25 Vorteilhafterweise weist das biokompatible Metall, das auf die Rohoberfläche des Implantats aufgebracht wird, eine Teilchengröße im Bereich von 50 µm bis 800 µm, vorzugsweise im Bereich von 100 µm bis 650 µm und besonders bevorzugt im Bereich von 200 µm bis 550 µm auf. Somit ist in Abhängigkeit von der Teilchengröße
30 eine Strukturierung der Oberfläche möglich, die in Kombination mit der kantigen Form eines Pulvers, das beispielsweise kantig gemahlen worden ist und/oder in Kombination mit der Schichtdicke der offenporigen Oberflächenschicht die Wahl eines für ein Einwachsen von Knochen optimierten Durchmessers der Poren ermög-

licht. Des weiteren sind Hinterschneidungen und Hohlräume innerhalb der Schicht möglich, so dass ein einwachsender Knochen die poröse Oberflächenschicht hintergreifen kann und auf diese Weise eine optimale Verankerung gewährleistet.

5 Als biokompatibles Metall sind erfindungsgemäß bevorzugt Titan, jedoch auch Zirkon, Niob oder Tantal vorgesehen. Diese Metalle weisen eine ausgezeichnete Bioverträglichkeit auf und gewährleisten die Möglichkeit des Einsatzes unterschiedlicher Metalle, für den Fall, dass ein Metall bei einer Person unvorhersehbare Unverträglichkeiten hervorruft.

10 Des weiteren kann das biokompatible Metall als Metallhydridpulver eingesetzt werden. Dies ist vorteilhaft, da das Metallhydridpulver eine Vorstufe des eigentlichen Metalls bei dessen Herstellung ist. Eine Dehydrierung geschieht bei einem solchen Pulver beispielsweise in der Aufheizphase des Sinterzyklus, sofern dieser im Vakuum
15 durchgeführt wird.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird das Ätzen der Implantatoberfläche mittels eines Säurebades und/oder mittels Plasmaätzen durchgeführt. Im Falle von Plasmaätzen ist die Verwendung eines Sauerstoffplasmas besonders vorteilhaft. Das
20 jeweils anzuwendende Verfahren hängt von der Art der gewünschten Oberflächenmikrostruktur ab. Während ein Ätzprozeß im Säurebad zur Ausbildung kleiner Ätzgrübchen mit einem Durchmesser von 0,1 µm bis 2,5 µm, vorzugsweise 0,5 µm bis 1,9 µm und besonders bevorzugt in der Größenordnung von 0,8 µm bis 1,5 µm liegt, führt ein Plasmaätzen nicht zu einer Grübchenbildung, sondern bildet eine mikro-
25 skopisch feine, eher flächige Aufrauung der Metalloberfläche aus. Beide Verfahren können nacheinander in Kombination angewandt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung einer Oberflächenmikrostruktur an der Implantatoberfläche besteht in dem Aufbringen von feinen biokompatiblen Partikeln an
30 der Implantatoberfläche, wie bereits vorerwähnt. Die feinen biokompatiblen Partikel weisen hierbei eine Korngröße im Bereich von 0,01 µm bis 5 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 µm bis 3 µm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 µm bis 1 µm auf. Mit diesem Verfahren findet keine Aufrauung oder Ätzung der Implantatoberflä-

che statt, sondern sie wird mit den biokompatiblen Partikeln überzogen. Dies geschieht beispielsweise mit Hilfe eines Solgelverfahrens und einem Binder, vorzugsweise auf Silikatbasis. Dieser Partikelbinder verbleibt anders als der vorerwähnte zur Erzeugung einer Paste oder Flüssigkeit an den biokompatiblen Partikeln und ist als solcher ebenfalls biokompatibel. Als Material für die feinen biokompatiblen Partikel eignet sich besonders Titandioxid oder Kalziumphosphat. Es ist jedoch auch möglich, ein anderes geeignetes biokompatibles Material zu verwenden. Die beiden genannten Materialien sind jedoch besonders vorteilhaft, da sie körpereigenen bzw. implantatidentischen oder -ähnlichen Verbindungen entsprechen, die als solche bioverträglich sind.

Des weiteren wird die erfindungsgemäße Aufgabe durch eine offenporige biokompatible Oberflächenschicht gelöst, die auf einer Rohoberfläche des Implantats angeordnet ist, und eine Schichtdicke im Bereich von 0,1 mm bis 2,5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,3 mm bis 1,9 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 mm bis 1,5 mm aufweist und eine Porosität im Bereich von 20 % bis 85 %, vorzugsweise im Bereich von 30 % bis 70 % und besonders bevorzugt im Bereich von 35 % bis 65 % hat. Diese hohe Porosität, die im Einzelfall auch größer als 85 % sein kann, dient einer optimierten Verankerungsmöglichkeit des Knochens in der offenporigen Oberflächenschicht.

Erfindungsgemäß ist als topografischer Anreiz für ein schnelles und optimiertes Knochenanwachsen eine Oberflächenstruktur im Submikrometerbereich bis Mikrometerbereich vorgesehen. Diese besteht einerseits aus Ätzgrübchen mit einem Durchmesser im Bereich von 0,1 µm bis 2,5 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,5 µm bis 1,9 µm und besonders bevorzugt im Bereich von 0,8 µm bis 1,5 µm; und andererseits in einer flächigen Aufrauung der offenporigen Oberflächenschicht im Submikrometerbereich sowie im Mikrometerbereich.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist das Implantat an der Implantatoberfläche biokompatible Partikel, insbesondere aus Titandioxid oder Kalziumphosphat auf. Ein zumindest teilweiser Überzug mit diesen Partikeln ist möglich. Die biokompatiblen Partikel weisen erfindungsgemäß eine Korngröße im Bereich von

0,1 µm bis 5 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 µm bis 3 µm und besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 µm bis 1 µm auf. Sofern dies erwünscht ist, lassen sich verschiedene Größenbereiche miteinander kombinieren. Es ist allerdings hierbei darauf zu achten, dass kein Zusetzen von Poren durch die biokompatiblen Partikel erfolgt, sofern der Durchmesser der nach außen offenen Hohlräume hierbei unter eine Größe sinken würde, der für ein Einwachsen von vaskularisiertem Knochengewebe notwendig ist.

Kombinationen der verschiedenen Oberflächenmikrostrukturen, nämlich Grübchen, flächige Aufrauung und aufgebrachte biokompatible Partikel sind vorgesehen.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform besteht die offenporige Oberflächenschicht des Implantats im wesentlichen aus Titan, Niob, Zirkon, Tantal oder Legierungen davon.

Eine der Aufgabe entsprechende Optimierung der Langzeithaltbarkeit von Knochen-Implantat-Kombinationen wird durch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Oberflächenschicht für Hüftschächte, Schalen für Hüftgelenke, Femurkomponenten für einen Kniegelenkersatz, Tibiakomponenten für einen Kniegelenkersatz, Komponenten für einen Schultergelenkersatz, Komponenten für einen Ellbogengelenkersatz, Komponenten für einen Zehengelenkersatz, Komponenten für einen Fingergelenkersatz, für eine Komponente zur Fusion von Wirbelkörpern der Lumbarwirbelsäule, für Komponenten für einen Bandscheibenersatz, für transgingivale Implantatsysteme und für orthodontische, insbesondere kieferorthopädische Implantatsysteme und Zahn(ersatz)implantate erreicht.

Weitere Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen beschrieben.

Ausgehend von einem gemahlenen, kantigen über die Hydridstufe hergestellten Titanpulver wird in einem ersten Schritt eine offenporige Struktur auf die Implantatoberfläche aufgebracht. Das Titanpulver weist dabei eine Korngröße von mindestens

200 µm auf. Die offenporige Schicht selbst hat eine Schichtdicke von 0,5 bis 1,5 mm und eine Porosität von mindestens 40 %. Diese Schicht wird vorzugsweise mittels des Vakuum-Plasma-Spritzverfahrens aufgebracht. Die Plasmaflamme wird hierbei so eingestellt, dass die Titanpartikel zwar leicht angeschmolzen werden, aber bei dem
5 Aufprall auf das Substrat, nämlich die Implantatroboberfläche, nur geringfügig kompaktiert werden. Die so hergestellte Implantatoberfläche wird anschließend einem Ätzprozeß im Säurebad unterworfen. Durch eine gezielte Prozessführung werden hierbei feine Ätzgrübchen im Durchmesser von ca. 1 µm hergestellt.

10 Gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel wird die offenporige Schicht über ein Sinterverfahren unter Verwendung eines etwas gröberen, kantigen Titanpulvers mit einer Korngröße von ca. 500 µm hergestellt. Das Titanpulver wird zusammen mit einem Binder, nämlich Wasser und einem Sinterhilfsmittel, nämlich elementarem Siliziumpulver zu einer streichfähigen Paste verrührt und mit einem Pinsel auf die
15 Implantatroboberfläche aufgebracht. Das elementare Siliziumpulver bildet zusammen mit dem verwendeten Titan ein tiefschmelzendes Eutecticum, das für ein temporäres Flüssigphasensintern ausgenutzt wird. Der Sinterzyklus selbst findet im Vakuum statt und beinhaltet beim Aufheizen eine Entbinderungsphase, bei der das Wasser entfernt wird. Erst dann beginnt der eigentliche Sinterprozeß. Durch die Verwendung
20 von Silizium als Sinterhilfsmittel liegt die Sintertemperatur bei 1330°C. Die so hergestellte, offenporige Schicht wird anschließend einem Ätzprozeß unterworfen, der demjenigen des vorangegangenen Beispiels entspricht.

25 Gemäß einem dritten Ausführungsbeispiel wird als Sinterhilfsmittel elementares Kobaltpulver anstelle von Siliziumpulver verwendet. Ansonsten gleicht dieses Beispiel dem vorangegangenen zweiten Ausführungsbeispiel. Durch die Verwendung von Kobalt als Sinterhilfsmittel liegt die Sintertemperatur bei ca. 1040°C.

30 Gemäß einem vierten Ausführungsbeispiel wird der Sinterzyklus im Vakuum ausgeführt. Als biokompatibles Material wird die Vorstufe von Titanpulver, nämlich das entsprechende Titanhydridpulver verwendet. Eine Dehydrierung geschieht bei diesem Pulver in der Aufheizphase des Sinterzyklus. Ansonsten entspricht dieses Ausführungsbeispiel dem Ausführungsbeispiel 2. Auch hier wird Wasser als Binder

eingesetzt, das ebenfalls in der Aufheizphase des Sinterzyklus aus dem System entfernt wird.

5 Statt des Säureätzens kann für die mittels Vakuum-Plasma-Spritz-Verfahren oder mittels Sintern hergestellten Schichten ein Plasmaätzen treten. Die Ätzung wird vorzugsweise im Sauerstoffplasma durchgeführt. Dabei tritt keine Grübchenbildung auf, sondern es wird eine mikroskopisch feine, eher flächige Aufrauung der Titanoberfläche bewirkt.

10 An dieser Stelle sei betont, dass selbstverständlich die Implantatrohoberfläche vor der Aufbringung von zumindest einer Schicht des biokompatiblen Metalls ebenfalls geätzt werden kann. Ebenso ist die Aufbringung mehrerer Schichten des biokompatiblen Metalls möglich. Dies richtet sich in erster Linie nach der gewünschten Schichtdicke und der gewünschten Strukturierung der porösen Oberflächenschicht
15 sowie der Form der Poren. So ist es möglich, beispielsweise hinsichtlich des Porendurchmessers einen Gradienten zu erzeugen, so dass sich die Poren von der äußeren Oberfläche hin zur Implantatrohoberfläche verjüngen; ebenso ist eine Erweiterung des Porendurchmessers hin zur Implantatrohoberfläche möglich. Auf diese Weise ist es vorteilhafterweise möglich, dass eine ankerartige Osteoblastenansammlung mit
20 einer Verbindung zum Knochen innerhalb der porösen Oberflächenschicht ausgebildet wird. Mithin wäre die poröse Oberflächenschicht in Richtung der Implantatrohoberfläche hinterschnitten, so dass eine Ankerwirkung des Knochens an der porösen Oberflächenschicht optimiert ist.

25 Gemäß eines fünften Ausführungsbeispiels wird die mittels Vakuum-Plasma-Spritzverfahren oder mittels Sintern hergestellte Schicht nicht geätzt, sondern mit feinen biokompatiblen Partikeln überzogen. Als solche feinen Partikel werden in zwei Varianten entweder Titandioxidpulver oder Kalziumphosphatpulver verwendet. Die Korngröße beträgt in beiden Fällen 1 µm. Diese Pulver werden im Sol-Gel-Verfahren mit
30 einem Binder auf Silikatbasis aufgebracht.

- 14 -

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass alle oben beschriebenen Teile für sich alleine gesehen und in jeder Kombination als erfindungswesentlich beansprucht werden. Abänderungen hiervon sind dem Fachmann geläufig.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Offenporige biokompatible Oberflächenschicht für ein Implantat, die auf einer Rohoberfläche des Implantats angeordnet ist,
dadurch gekennzeichnet, daß
 - die Schichtdicke der offenporigen Oberflächenschicht im Bereich von
5 0,1 mm bis 2,5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,3 mm bis 1,9 mm
und besonders bevorzugt im Bereich von 0,5 mm bis 1,5 mm liegt,
 - eine Porosität der offenporigen Oberflächenschicht im Bereich von
20 % bis 85 %, vorzugsweise im Bereich von 30 % bis 70 % und
besonders bevorzugt im Bereich von 35 % bis 65 % liegt.
- 10 2. Oberflächenschicht nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
die offenporige Oberflächenschicht Grübchen, insbesondere Ätzgrübchen, mit
einem Durchmesser im Bereich von 0,1 µm bis 2,5 µm, vorzugsweise im
15 Bereich von 0,5 µm bis 1,9 µm und besonders bevorzugt im Bereich von
0,8 µm bis 1,5 µm aufweist.
3. Oberflächenschicht nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
20 die offenporige Oberflächenschicht eine flächige Aufrauhung im Submikro-
meterbereich aufweist.

4. Oberflächenschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß
auf der Implantatoberfläche biokompatible Partikel, insbesondere aus Titan-
dioxid oder Calciumphosphat, angeordnet sind.

5

5. Oberflächenschicht nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
die biokompatiblen Partikel eine Korngröße im Bereich von 0,01 µm bis 5 µm,
vorzugsweise im Bereich von 0,1 µm bis 3 µm und besonders bevorzugt im
Bereich von 0,2 µm bis 1 µm aufweisen.

10

6. Oberflächenschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß
die offenporige Oberflächenschicht im wesentlichen aus Titan, Zirkon, Niob
oder Tantal besteht.

15

7. Oberflächenschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß
die offenporige Oberflächenschicht gesintert ist.

20

8. Verfahren zur Herstellung eines offenporigen beschichteten Implantats,
insbesondere Gelenkersatzimplantats,
gekennzeichnet durch
die folgenden Schritte:

25

- Aufbringen wenigstens einer Schicht eines biokompatiblen Metalls oder
einer Legierung davon auf eine Rohoberfläche des Implantats zur Er-
zeugung einer Implantatoberfläche,
- Erzeugung einer Oberflächen-Mikrostruktur an der Implantatoberfläche
mittels Ätzen der Implantatoberfläche und/oder Aufbringen von feinen
biokompatiblen Partikeln an der Implantatoberfläche.

30

9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß

das biokompatible Metall mittels eines Vakuum-Plasma-Spritzverfahrens aufgebracht wird.

- 5 10. Verfahren nach Anspruch 8,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
 das biokompatible Metall mittel Pinseln, Streichen, Sprühen oder dergleichen
 Auftragungstechniken aufgebracht wird.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, insbesondere nach
 Anspruch 10,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
 die wenigstens eine auf die Rohoberfläche des Implantats aufgebrachte
 Schicht gesintert wird.
- 15 12. Verfahren nach Anspruch 11,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
 Binder und/oder Sinterhilfsmittel verwendet werden.
- 20 13. Verfahren nach Anspruch 12,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
 als Sinterhilfsmittel ein Sinterhilfsmittel-Metall eingesetzt wird, das mit dem
 biokompatiblen Metall oder der Legierung daraus ein tiefschmelzendes Eutek-
 tikum bildet, insbesondere Silizium oder Kobalt, vorzugsweise in elementarer
 Pulverform.
- 25 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
 ein Sintern im Vakuum durchgeführt wird.
- 30 15 . Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,
 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
 das Sintern eine Entbinderungs- und/oder Dehydrierungsphase umfaßt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15,
dadurch gekennzeichnet, daß
eine Sintertemperatur im Bereich von 800°C bis 1500°C, vorzugsweise im Be-
reich von 950°C bis 1400°C und besonders bevorzugt im Bereich von 1000°C
5 bis 1350°C angewandt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, daß
das biokompatible Metall in Pulverform, insbesondere Form eines kantigen
10 Pulvers eingesetzt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 17,
dadurch gekennzeichnet, daß
eine Schichtdicke der offenporigen Oberflächenschicht im Bereich von 0,1 mm
15 bis 2,5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,3 mm bis 1,9 mm und besonders
bevorzugt im Bereich von 0,5 mm bis 1,5 mm erzeugt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 18,
dadurch gekennzeichnet, daß
20 das biokompatible Metall, das auf die Rohoberfläche des Implantats aufge-
bracht wird, eine Teilchengröße im Bereich von 50 µm bis 800 µm, vorzugs-
weise im Bereich von 100 µm bis 650 µm und besonders bevorzugt im Bereich
von 200 µm bis 550 µm aufweist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 19,
dadurch gekennzeichnet, daß
25 das biokompatible Metall Titan, Zirkon, Niob oder Tantal ist.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 20,
dadurch gekennzeichnet, daß
30 das biokompatible Metall als Metallhydridpulver eingesetzt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 21,
dadurch gekennzeichnet, daß

das Ätzen der Implantatoberfläche mittels Säure(bad)ätzen und/oder mittels Plasmaätzen, insbesondere Sauerstoffplasma durchgeführt wird.

- 5 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 22,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
die feinen biokompatiblen Partikel eine Korngröße im Bereich von 0,01 µm bis
5 µm, vorzugsweise im Bereich von 0,1 µm bis 3 µm und besonders bevorzugt
im Bereich von 0,2 µm bis 1 µm aufweisen.
- 10 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 23,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
die feinen biokompatiblen Partikel im Solgelverfahren mit einem Binder,
vorzugsweise auf Silikatbasis, aufgebracht werden.
- 15 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 24,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß
als Material für die feinen biokompatiblen Partikel Titandioxid, Calcium-
phosphat oder ein anderes biokompatibles Material verwendet wird.
- 20 26. Implantat, insbesondere Gelenkersatzimplantat,
gekennzeichnet durch eine Oberflächenschicht gemäß einem der Ansprüche 1
bis 7.
- 25 27. Verwendung einer Oberflächenschicht gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7
für Hüftschäfte, Schalen für Hüftgelenke, Femurkomponenten für einen Knie-
gelenkersatz, Tibiakomponenten für einen Kniegelenkersatz, Komponenten für
einen Schultergelenkersatz, Komponenten für einen Ellbogengelenkersatz,
Komponenten für einen Zehengelenkersatz, Komponenten für einen Finger-
gelenkersatz, für eine Komponente zur Fusion von Wirbelkörpern der Lum-
30 barwirbelsäule, für Komponenten für einen Bandscheibenersatz, für trans-
gingivale Implantatsysteme, für orthodontische Implantatsysteme und
Zahn(ersatz)implantate.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/05586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61L27/30 L27/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61L A61F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 3 855 638 A (PILLIAR R) 24 December 1974 (1974-12-24) claims 1-5 | 1, 4, 6, 7, 26, 27 |
| X | DE 100 22 162 A (DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT & RAUMFAHRT) 22 November 2001 (2001-11-22) column 2, paragraph 11 -column 3, paragraph 12 claims 1, 2, 4-6, 8-10 | 1-27 |
| A | US 5 456 723 A (STEINEMANN SAMUEL G ET AL) 10 October 1995 (1995-10-10) cited in the application claims 1-7 | 1-27 |
| | --- -/-- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C:

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 October 2003

Date of mailing of the international search report

03/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Heck, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/05586

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | <p>US 4 542 539 A (ROWE JR RUSSELL H ET AL) 24 September 1985 (1985-09-24) cited in the application -----</p> | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05586

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| US 3855638 | A | 24-12-1974 | CA 962806 A1 CH 540044 A DE 2127843 A1 FR 2095854 A5 GB 1316809 A | 18-02-1975 15-08-1973 16-12-1971 11-02-1972 16-05-1973 |
| DE 10022162 | A | 22-11-2001 | DE 10022162 A1 | 22-11-2001 |
| US 5456723 | A | 10-10-1995 | DE 58905636 D1 DK 76490 A EP 0388576 A1 ES 2044211 T3 FI 102947 B1 JP 3047264 A JP 3047373 B2 | 21-10-1993 24-09-1990 26-09-1990 01-01-1994 31-03-1999 28-02-1991 29-05-2000 |
| US 4542539 | A | 24-09-1985 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: Aktenzeichen

PCT/ET 03/05586

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDEGEGENSTANDES
IPK 7 A61L27/30 L27/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61L A61F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|-----------------------|
| X | US 3 855 638 A (PILLIAR R) 24. Dezember 1974 (1974-12-24) Ansprüche 1-5 | 1, 4, 6, 7, 26, 27 |
| X | DE 100 22 162 A (DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT & RAUMFAHRT) 22. November 2001 (2001-11-22) Spalte 2, Absatz 11 - Spalte 3, Absatz 12 Ansprüche 1, 2, 4-6, 8-10 | 1-27 |
| A | US 5 456 723 A (STEINEMANN SAMUEL G ET AL) 10. Oktober 1995 (1995-10-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-7 | 1-27 |
| A | US 4 542 539 A (ROWE JR RUSSELL H ET AL) 24. September 1985 (1985-09-24) in der Anmeldung erwähnt | |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Heck, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 03/05586

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|
| US 3855638 | A | 24-12-1974 | CA | 962806 A1 | 18-02-1975 |
| | | | CH | 540044 A | 15-08-1973 |
| | | | DE | 2127843 A1 | 16-12-1971 |
| | | | FR | 2095854 A5 | 11-02-1972 |
| | | | GB | 1316809 A | 16-05-1973 |
| DE 10022162 | A | 22-11-2001 | DE | 10022162 A1 | 22-11-2001 |
| US 5456723 | A | 10-10-1995 | DE | 58905636 D1 | 21-10-1993 |
| | | | DK | 76490 A | 24-09-1990 |
| | | | EP | 0388576 A1 | 26-09-1990 |
| | | | ES | 2044211 T3 | 01-01-1994 |
| | | | FI | 102947 B1 | 31-03-1999 |
| | | | JP | 3047264 A | 28-02-1991 |
| | | | JP | 3047373 B2 | 29-05-2000 |
| US 4542539 | A | 24-09-1985 | KEINE | | |